

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-242820

(43)Date of publication of application : 19.09.1995

(51)Int.Cl. C08L 79/08
C08L 63/00

(21)Application number : 06-036887

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1994

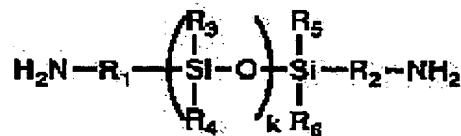
(72)Inventor : YOSHIDA TATSUHIRO
TAKAHAMA KEIZO
OKAAKE SHIYUUSAKU

(54) RESIN COMPOSITION IMPROVED IN PHYSICAL PROPERTY AT HIGH TEMPERATURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, excellent in heat resistance and further molding processability at low temperatures and useful as a film adhesive having high reliability by adding an epoxy compound and a compound containing an active hydrogen group reactive with the compound to a polyimide resin having a specific structure.

CONSTITUTION: This composition contains (A) 100 pts.wt. polyimide resin, soluble in organic solvents and having $\leq 350^{\circ}$ C glass transition temperature, (B) 5-100 pts.wt. epoxy compound having at least ≥ 2 epoxy groups in one molecule and (C) 0.1-20 pts.wt. compound having an active hydrogen group reactive with the component (B) as principal components. Furthermore, the component (A) is preferably a polyimide resin containing a siloxane compound expressed by the formula [R1 and R2 are each a bivalent 1-4C aliphatic, aromatic group; R3 to R6 each is a monovalent aliphatic or aromatic group; (k) is 1-20] in an amount of 5-50mol% based on the total amount of the amine component.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3014578

[Date of registration] 17.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第 3 0 1 4 5 7 8 号

(P 3 0 1 4 5 7 8)

(45) 発行日 平成12年2月28日 (2000. 2. 28)

(24) 登録日 平成11年12月17日 (1999. 12. 17)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 L 79/08

C 0 8 L 79/08

63/00

63/00

A

請求項の数 2

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-36887

(22) 出願日 平成6年3月8日 (1994. 3. 8)

(65) 公開番号 特開平7-242820

(43) 公開日 平成7年9月19日 (1995. 9. 19)

審査請求日 平成10年2月19日 (1998. 2. 19)

(73) 特許権者 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 吉田 達弘

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 高浜 啓造

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 岡明 周作

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友

ベークライト株式会社内

審査官 天野 宏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温時の物性が改良された樹脂組成物

1

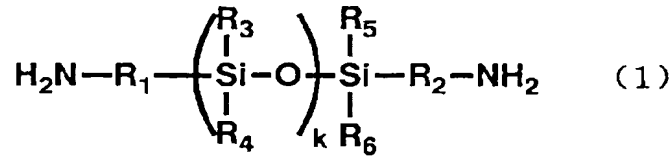
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸成分が3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物及びエチレングリコールビストリメリット酸二無水物からなる群より選ばれた1種または2種以上のテトラカルボン酸二無水物であり、アミン成分が、一般式(1)で表されるシロキサン

2

化合物と芳香族ジアミンとからなる、有機溶剤に可溶なガラス転移温度が350℃以下のポリイミド樹脂100重量部と、(B) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物5～100重量部と、(C) 該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.1～20重量部とを主たる成分として含有していることを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

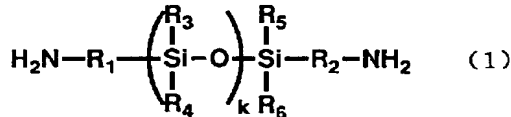
【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 ：二価の、炭素数1～4の脂肪族基または芳香族基、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 ：一価の脂肪族基または芳香族基、 k ：1～20の整数)

【請求項2】 成分(A)が一般式(1)で表されるシロキサン化合物をアミン成分総量の5～50モル%含有してなるポリイミド樹脂である請求項1記載の耐熱性樹脂組成物。

【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 ：二価の、炭素数1～4の脂肪族基または芳香族基

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 ：一価の脂肪族基または芳香族基、 k ：1～20の整数)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性に優れ、かつ有機溶剤に可溶で成形加工性に優れた耐熱性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリイミド樹脂は、耐熱性が高く難燃性で電気絶縁性に優れていることからフィルムとしてフレキシブル印刷配線板や耐熱性接着テープの基材に、樹脂ワニスとして半導体の層間絶縁膜、表面保護膜に広く使用されている。しかし、従来のポリイミド樹脂は吸湿性が高く、耐熱性に優れている反面不溶不融であったり融点が極めて高く、加工性の点で決して使いやすい材料とはいえなかった。また半導体の実装材料として層間絶縁膜、表面保護膜などに使用されているが、これらは有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂の前駆体ポリアミック酸を半導体表面に塗布し、加熱処理によって溶剤を除去すると共にイミド化して用いている。この時、イミド化を完全に進めるために、また高沸点のアミド系溶剤を揮散させるために300℃以上の高温乾燥工程を必要とする。このため高温にさらされ、他に使用する部材の熱損傷や素子の劣化を招きアセンブリ工程の収率を劣化させる。また、皮膜の吸湿性が高いため、高温時に吸収した水分が一気に蒸発して膨れやクラックの原因となるなどの問題があった。

【0003】 前記の欠点を改良する方法として、有機溶剤に可溶で既にイミド化されたポリイミド樹脂組成物からフィルム状接着剤を形成し、これを被着体に熱圧着する方法等が提案されている(特開平5-105850、112760、112761号公報を参照)。しかしながら、ポリイミド樹脂をホットメルト型の接着剤として使用するこの様な場合、ポリイミド樹脂のガラス転移温度が高いと加工に非常な高温を要し被着材に熱損傷を与える恐れが大きい。一方、低温加工性を付与するためポリイミド樹脂のガラス転移温度を下げるとポリイミド樹脂の耐熱性という特徴を十分に生かすことができないという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、耐熱性に優れ、かつ低温での成形加工性の優れた耐熱性樹脂を得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のポリイミド樹脂にエポキシ化合物および該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物を添加すると、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達したものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の耐熱性樹脂組成物は、ガラス転移温度が350℃以下の有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂100重量部に対して、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物5～100重量部、該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.1～20重量部を主たる成分として含有していることを特徴とする耐熱性樹脂組成物である。

【0006】 本発明に用いる前記ポリイミド樹脂は、酸成分が3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物及びエチレングリコールビストリメリット酸二無水物からなる群より選ばれた1種または2種以上のテトラカルボン酸二無水物であり、アミン成分が、一般式(1)で表されるシロキサン化合物と芳香族ジアミンとを重合させることにより得られるものである。

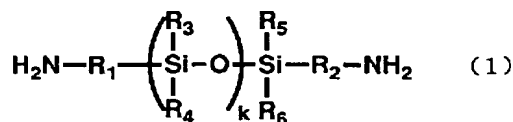
【0007】 前記ポリイミドの製造に用いられる芳香族ジアミンとして、例えば、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4

ー（４－アミノフェノキシ）フェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノフェノキシ）ヘキサフルオロプロパン、ビスー４－（４－アミノフェノキシ）フェニルスルホン、ビスー４－（３－アミノフェノキシ）フェニルスルホンなどを挙げることができ、それらを単独、あるいは併用して使用することができる。

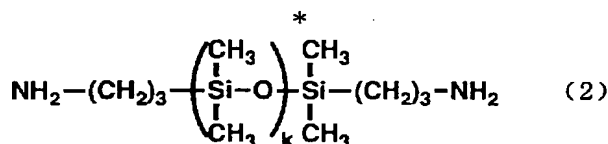
【０００８】また前記ポリイミドのジアミン成分の成分として式（１）であらわされるシロキサン化合物をジアミン成分総量の５～５０モル％用いることがより好ましい。

【０００９】

【化１】



（式中、 R_1 、 R_2 ：二価の、炭素数１～４の脂肪族基または芳香族基



（式中、 k ：１～２０の整数）

【００１２】重縮合反応における酸成分とアミン成分の当量比は、得られるポリアミッ酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られている。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。従って、実用的に優れた強度を得るためには、ある程度高分子量であることが必要である。本発明では、酸成分とアミン成分の当量比 r が

$$0.900 \leq r \leq 1.06$$

より好ましくは、

$$0.975 \leq r \leq 1.025$$

の範囲にあることが好ましい。ただし、 r ＝〔全酸成分の当量数〕／〔全アミン成分の当量数〕である。 r が０．９００未満では、分子量が低くて脆くなるため接着力が弱くなる。また１．０６を越えると、未反応のカルボン酸が加熱時に脱炭酸してガス発生、発泡の原因となり好ましくないことがある。ポリイミド樹脂の分子量制御のため、ジカルボン酸無水物あるいはモノアミンを添加することは、上述の酸／アミンモル比の範囲であれば特にこれを妨げない。

【００１３】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、 N ， N －ジメチルホルムアミド（DMF）、 N ， N －ジメチルアセトアミド（DMAC）、 N －メチル－２－ピロリドン（NMP）、テトラヒドロフラン（THF）、ジグライム、シクロヘキサノン、１，４－ジオキサン（１，４－DO）などであ

* R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 ：一価の脂肪族基または芳香族基
 k ：１～２０の整数）

【００１０】式（１）であらわされるシロキサン化合物が、ジアミン成分の総量の５モル％より少ないと有機溶剤への溶解性が低下し、５０モル％を越えるとガラス転移温度が著しく低下し耐熱性に問題が生じる。さらに、一般式（１）で表されるシロキサン化合物として具体的には、下記一般式（２）で表される α ， ω －ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（APPS）が好ましく、特に k の値が４～１０の範囲が、ガラス転移温度、接着性、耐熱性の点から好ましい。これらのシロキサン化合物は単独で用いることは勿論、２種類以上を併用することもできる。特に k ＝１と上記 k ＝４～１０のものをブレンドして用いることは接着性を重視する用途では好ましい。

【００１１】

【化２】

る。非プロトン性極性溶媒は、一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用しても良い。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、３０重量％以下であることが好ましい。これは非極性溶媒が３０重量％以上では溶媒の溶解力が低下しポリアミッ酸が析出する恐れがあるためである。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、良く乾燥したジアミン成分を脱水精製した前述反応溶媒に溶解し、これに閉環率９８％、より好ましくは９９％以上の良く乾燥したテトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【００１４】このようにして得たポリアミッ酸溶液を続いて有機溶剤中で加熱脱水環化してイミド化しポリイミドにする。イミド化反応によって生じた水は閉環反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系に加えて共沸させてディー・スターク（Dean-Stark）管などの装置を使用して系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としてはジクロルベンゼンが知られているが、エレクトロニクス用としては塩素成分が混入する恐れがあるので、好ましくは前記芳香族炭化水素を使用する。また、イミド化反応の触媒として無水酢酸、 β －ピコリン、ピリジンなどの化合物を使用することは妨げない。

【００１５】本発明において、イミド閉環は程度が高いほど良く、イミド化率が低いと使用時の熱でイミド化が起こり水が発生して好ましくないため、９５％以上、よ

り好ましくは98%以上のイミド化率が達成されていることが望ましい。

【0016】本発明の耐熱性樹脂組成物において使用する成分(B)エポキシ化合物は、少なくとも1分子中に2個のエポキシ基を有し、成分(A)のポリイミド樹脂との相溶性を有するものであれば特に限定されるものではないが、ポリイミド樹脂の溶媒への溶解性が良好なものが好ましい。例えば、ビスフェノールA型のジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型のジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ化合物等が挙げられる。

【0017】前記エポキシ化合物の量比は成分(A)ポリイミド樹脂100重量部に対して5~100重量部、特に10~70重量部の範囲にあることが好ましい。5重量部未満では、未硬化のエポキシ化合物を添加し樹脂組成物の軟化温度を下げ低温加工性をあげるという効果があらわれにくく、100重量部をこえるとポリイミド樹脂の耐熱性を損なうこととなり好ましくない。

【0018】また本発明の耐熱性樹脂組成物において使用する成分(C)エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物は、成分(A)のポリイミド樹脂や成分(B)のエポキシ化合物との相溶性、ポリイミド樹脂の溶媒への溶解性が良好なものが好ましい。例えばレゾール、ノボラック、アミン化合物等が挙げられる。成分(C)の配合割合は成分(A)のポリイミド樹脂100重量部に対して0.1~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。0.1重量部未満では、未硬化のエポキシ化合物の反応率が極端に低くなり、本発明にて望まれる効果があらわれない。また高温時の樹脂の弾性率が低下している時の樹脂のフローの制御が困難である。20重量部をこえると樹脂溶液状態でゲルが生じやすくなり、加工性が損なわれ、また樹脂組成物の耐熱性を損ない、好ましくない。

【0019】本発明の耐熱性樹脂組成物にはその加工性、耐熱性を損なわない範囲で微細な無機充填材が配合されていても良い。

【0020】本発明では得られたポリイミド溶液にそのままエポキシ化合物や該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物を添加し耐熱性樹脂組成物溶液とすることができる。また、該ポリイミド溶液を貧溶媒中に投入してポリイミド樹脂を再沈析出させて未反応モノマを取り除いて精製し、乾燥して固形のポリイミド樹脂として使用することもできる。高温工程を嫌う用途や特に不純物や異物が問題になる用途では、再び有機溶剤に溶解して濾過精製ワニスとすることが好ましい。この時使用する溶剤は加工作業性を考え、沸点の低い溶剤を選択することが可能である。

【0021】本発明のポリイミド樹脂では、ケトン系溶剤として、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン

を、エーテル系溶剤として、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライムを沸点200℃以下の低沸点溶剤として使用することができる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いることもできる。あるいはポリイミド樹脂溶液にこれら低沸点溶剤を添加して使用することもできる。

【0022】

【作用】本発明のポリイミド樹脂にエポキシ化合物と該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物を添加した耐熱性樹脂組成物は、見かけ上のガラス転移温度が該ポリイミド樹脂のガラス転移温度より低下し低温加工性が向上する。一方、ガラス転移温度より高温域での接着力は該ポリイミド樹脂より向上し、IRリフローなどの熱衝撃を与えても剥離が認められないなどの高温域での物性が向上する。この特異な現象に対する詳細な機構は未だ明らかではない部分もあるが、エポキシ化合物と活性水素基を有する化合物が反応した低分子量の生成物は、特定構造のポリイミド樹脂に対して可塑剤として作用し該ポリイミド樹脂のガラス転移温度より低温域での弾性率を低下せしめ、よって接着性、加工性など低温での作業性の向上をもたらす。一方、ガラス転移温度より高温域ではその与えられた熱によって三次元網目構造が形成され、ポリイミド樹脂の流動性を低下せしめ、よって該ポリイミド樹脂の耐熱性を維持、あるいは向上せしめるものと考えられる。以上の機構によって低温加工性と高温時の耐熱信頼性の両立がはかられる。以下実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0023】

【実施例】

(ポリイミド樹脂P I-1の合成) 乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに、脱水精製したNMP 791gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次に2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(BAPP) 73.8926g(0.180モル)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB) 17.5402g(0.060モル)、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(APS、式(2)) 50.2200g(平均分子量837、0.060モル)を投入し、系を60℃に加熱し、均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 44.1330g(0.150モル)、エチレングリコールビストリメリット酸二無水物(TMEG) 61.5445g(0.150モル)を粉末状のまま15分間かけて添加し、その後3時間攪拌を続けた。この間フラスコは5℃に保った。

【0024】その後、窒素ガス導入管と冷却器を外し、キシレンを満たしたディーン・スターク管をフラスコに

装着し、系にキシレン 198 g を添加した。油浴に代えて系を 175℃ に加熱し発生する水を系外に除いた。4 時間加熱したところ、系からの水の発生は認められなくなった。冷却後この反応溶液を大量のメタノール中に投入し、ポリイミド樹脂を析出させた。固形分を濾過後、80℃ で 12 時間減圧乾燥し溶剤を除き、227.79 g (収率 92.1%) の固形樹脂を得た。KBr 錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する 5.6 μm の吸収を認めたが、アミド結合に由来する 6.06 μm の吸収を認めることはできず、この樹脂はほぼ 100% イミド化していることが確かめられた。

*【0025】このようにして得たポリイミド樹脂は、ガラス転移温度が 148℃、引張り弾性率が 180 kgf/cm²、ジメチルホルムアミド (DMF)、1,4-ジオキサン (1,4-DO) に良く溶解することが確かめられた。

【0026】(ポリイミド樹脂 PI-2、PI-3 の合成) 前記のポリイミド樹脂 PI-1 の合成と同様にし、PI-2 および PI-3 を得た。得られたポリイミド樹脂 PI-1、PI-2 および PI-3 の物性を表 1 に示した。

【0027】

【表 1】

表 1

		PI-1	PI-2	PI-3
モノマ				
	BPDA	50	60	
	BTDA		40	30
	ODPA			70
	TMEG	50		
	BAPP	60	20	65
	APB	20	55	
	DPX			20
	APPS	20	23	15
	APDS		2	
酸/アミンモル比		1.00	1.00	1.00
特 性				
溶解性	DMF	S	S	S
	1,4-DO	S	S	S
	THF	S	S	S
ガラス転移温度 ℃		148	133	176
引張り特性	弾性率 kgf/cm ²	180	170	219
	伸び %	6.02	5.81	5.94
	強さ kgf/cm ²	5.33	5.13	5.82
ヤング率	@30℃ GPa	2.05	1.58	1.94
	@250℃ MPa	<0.5	<0.5	0.8

【0028】モノマの欄の BTDA、ODPA、DPX は 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミンをそれぞれ表し、APDS は 1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン (式 (2) において k=1) を表す。溶解性の欄の S は該当する溶媒に溶解することを示す。ガラス転移温度は DSC 測定により求めた。引張り試験は室温、引張り速度 5 mm/min にて測定した。ヤング率は粘弾性スペクトロメーターにより求めた。

【0029】(実施例 1) ガラス製フラスコにポリイミド樹脂 PI-1、100 g と DMF 355 g を入れ、室温で十分に攪拌しポリイミドを完全に溶解させる。均一に溶解した後、ビスフェノール A 型エポキシ化合物 (エポコート 828、油化シェルエポキシ (株) 製) 40 g を加え室温にて 2 時間攪拌した。その後均一に溶解してい

ることを確認して、レゾール樹脂 (PR-50781、住友デュレズ (株) 製) 5.0 g を系を攪拌しながら徐々に加えた。引き続き 2 時間攪拌し耐熱性樹脂溶液を調製した。この溶液組成物は、室温にて 5 日間放置してもゲル化せず均一な溶液の状態のままであった。このようにして得た樹脂溶液をドクターブレードで鏡面研磨ステンレス鋼板に塗布し、厚み 50 μm のフィルムを得た。乾燥温度は最高 195℃ で乾燥時間 20 分であった。溶解性、ガラス転移温度、引張り特性、ヤング率を表 2 に示す。

【0030】このワニスのリバースロールコーターでポリイミドフィルム (商品名ユービレックス SGA、厚み 50 μm、宇部興産 (株) 製) の片面に塗布し、接着剤層の厚みが 30 μm の接着テープを得た。乾燥温度は最高 200℃ で乾燥時間 15 分であった。この接着テープを 42 アロイのプレートに熱圧着して試験片を作製し (2

50℃2秒間熱圧着し、圧を開放後250℃で30秒間アニールした。接着面にかかる圧力はゲージ圧力と接着面積から計算の結果4kgf/cm²であった。) 、引張り試験機にて180度ピール強度を測定した結果を表2に示す。接着強度は常態およびプレッシャークーラー(125℃、48時間、飽和100%)で処理した後の室温での180度ピール強度を測定したものである(引張り速*

表2

実施例		1	2	3	4
樹脂組成物					
成分(A) (*1)		PI-1	PI-1	PI-2	PI-3
配合量 g		100	100	100	100
成分(B) (*2)		エビコート828	YX-4000H	EOCN-1020	エビコート828
配合量 g		40	20	50	20
成分(C) (*3)		PR-50781	PR-175	PR-53467	PR-22193
配合量 g		5.0	10	10	1.0
特 性					
溶解性	DMF	S	S	S	S
	1,4-D0	S	S	S	S
	THF	S	S	S	S
ガラス転移温度 ℃		125	134	111	158
引張り特性	弾性率 kgf/mm ²	203	196	188	220
	伸び %	5.54	5.46	5.92	5.73
	強さ kgf/mm ²	5.12	5.24	5.08	5.64
ヤング率	@30℃ GPa	1.92	1.97	1.62	1.72
	@250℃ MPa	1.21	1.18	1.64	2.23
42704 との 接着強度 kgf/cm	常態	1.89	1.73	1.81	1.92
	PC処理後	1.44	1.38	1.52	1.48

(*1) 成分(A) : ポリイミド樹脂

(*2) 成分(B) : エポキシ化合物

(*3) 成分(C) : エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物

【0033】溶解性の欄のSは該当する溶媒に溶解することを示す。ガラス転移温度はDSC測定により求めた。引張り試験は室温、引張り速度5mm/minにて測定した。使用する成分(B)エポキシ化合物について、YX-4000Hはビフェニル型エポキシ化合物エビコートYX-4000H、油化シェルエポキシ(株)製、EOCN-1020はフェノールノボラック型エポキシ化合物EOCN-1020、日本化薬(株)製をそれぞれ示している。使用する成分(C)について、PR-507

*度50mm/min)。試験片の破断面は接着樹脂層が凝集破壊し、発泡は全く認められなかった。

【0031】(実施例2~4)実施例1と同様にして表2に示す配合にて樹脂溶液を調製し、フィルム、接着テープを得た。得られた評価結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

81、175、22193、53647は住友デュレズ(株)製。

【0034】(比較例1、2、3)ポリイミド樹脂PI-1、PI-2およびPI-3のみのフィルムを作製し、42アロイプレートとの接着強度を実施例と同様にして測定しその結果を表3に示した。

【0035】

【表3】

表 3

比 較 例		1	2	3	4
樹脂組成物					
成分 (A) (*1)		PI-1	PI-2	PI-3	PI-1
配合量 g		100	100	100	100
成分 (B) (*2)		—	—	—	エビコート828
配合量 g		—	—	—	20
成分 (C) (*3)		—	—	—	—
配合量 g		—	—	—	—
42704 19 接着強度 kgf/cm	常態	1.98	2.07	1.82	2.05
	PC処理後	0.72	0.68	0.83	0.51

(*1) 成分 (A) : ポリイミド樹脂

(*2) 成分 (B) : エポキシ化合物

(*3) 成分 (C) : エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物

【0036】(比較例4)ポリイミド樹脂PI-1、100gとエビコート828、20gのみで調製した樹脂から得た接着テープの接着強度を実施例と同様にして測定しその結果を表3に示した。

【0037】表2、3の結果から、実施例の樹脂フィルムの接着強度は吸湿後でもその強度はわずかに低下していないが、比較例のポリイミド樹脂フィルムの接着強度は、常態に比べて吸湿後は著しく低下している。

【0038】以上の実施例から本発明により、耐熱性と成形加工性に優れたフィルム接着剤を得られることが示される。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性と成形加工性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を提供すること*

*が可能である。低沸点溶媒に可溶であるため残留溶媒をほぼ完璧になくすことが可能で、また既にイミド化されているため、加工時にイミド化のための高温過程が不要で水分の発生も無い。またタックのないフィルムとして使用することができるので連続作業性やクリーンな環境を必要とする場合に非常に有効である。このため高信頼性と耐熱性を要求するエレクトロニクス用材料として工業的に極めて利用価値が高い。

【0040】本発明の樹脂組成物の使用方法是特に限定されるものではないが、樹脂構成成分の全てが有機溶剤に均一に溶解されている樹脂ワニスとして、コーティングやディッピングに、流延成形によってフィルムに、耐熱性と加工性の両立した絶縁材料、接着フィルム等として使用することができる。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平5-331283 (JP, A)
特開 平5-331284 (JP, A)
特開 平5-331445 (JP, A)
特開 平5-140524 (JP, A)
特開 平5-311147 (JP, A)
特開 平5-331283 (JP, A)
特開 平7-224150 (JP, A)
特開 昭60-130666 (JP, A)
特開 昭61-21173 (JP, A)
特開 昭63-99280 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)
C08L 79/00 - 79/08
C08L 63/00
C08G 59/00 - 59/72
CA (STN)
REGISTRY (STN)